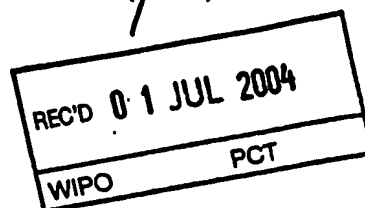


**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



EP04/5763



**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 103 39 329.3

Anmeldetag: 25. August 2003

Anmelder/Inhaber: Röhm GmbH & Co KG, 64293 Darmstadt/DE

Bezeichnung: Monomer-Polymer-Systeme mit steuerbarer
Topfzeit

IPC: C 08 L, C 09 D, A 61 K


**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der
ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München, den 19. Februar 2004
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

BERLIN


Monomer - Polymer-Systeme mit steuerbarer Topfzeit

1. Gebiet der Technik



Die Erfindung beschreibt ein durch ein Redoxinitiatorsystem härtendes Zweikomponenten-System mit steuerbarer Topfzeit, bestehend aus einem Emulsionspolymerisat oder mehreren Emulsionspolymerisaten und einem ethylenisch ungesättigten Monomer oder einer Monomermischung aus ethylenisch ungesättigten Monomeren, wobei sowohl das Emulsionspolymerisat als auch das Monomer oder die Monomermischung eine der Komponenten eines Redoxinitiatorsystems enthalten können.


2. Stand der Technik




Durch Redoxinitiiierung härtende Zweikomponentensysteme auf Basis von radikalisch polymerisierbaren Monomeren sind seit langem bekannt. In der Regel geht man so vor, dass einem flüssigen Monomer oder Monomergemisch, das eine Redoxkomponente enthalten kann, vor der Anwendung die fehlenden Redoxsystemkomponenten bzw. alle Redoxsystemkomponenten zugesetzt werden.

Daneben werden Systeme beschrieben, die zusätzlich ein im Monomer oder Monomergemisch gelöstes Polymer enthalten. Vor allem von Dentalanwendungen sind weiterhin Systeme bekannt, bei denen flüssiges Monomer, ein Perlpolymerisat und ein Redoxinitiatorsystem vor der Anwendung zu einer hochviskosen Masse gemischt werden.


DE 43 15 788 (Degussa AG) beschreibt eine Ampulle, die ein aushärtbares Bindemittel enthält. Das Bindemittel besteht aus einem Polymer, einem Reaktivverdünner und einem Initiator. Der Initiator befindet sich in einer Glasampulle, wenn der Dübel im Bohrloch befestigt wird, wird die Glasampulle mit dem Initiator zerstört und das Bindemittel härtet aus und verankert den Dübel im Bohrloch.




DE-OS 1 544 924 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung eines zahnärztlichen Reparaturmaterials zur Reparatur von Prothesen, indem man ein Perlpolymerisat aus überwiegend Methacrylsäureester, beispielsweise Methacrylsäuremethylester und Acrylsäureethylester (92 : 8) mit Monomeren, wie beispielsweise 95 Teilen Methacrylsäuremethylester und 5 Teilen Methacrylsäure oder 85 Teilen Methacrylsäuremethylester, 10 Teilen Methacrylsäureoxypropylester und 5 Teilen Methacrylsäure, vermischt, und Redox-Initiator hinzugibt. Man erreicht Topfzeiten von 4-5 Minuten.



DE 27 10 548 beschreibt eine lagerstabile härtbare Masse bestehend aus monomeren, oligomeren und polymeren Verbindungen, sowie einer oder mehrere der Härtung dienende Komponenten. Eine oder auch beide der genannten Komponenten sind mit einer reaktionshindernden Schutzhülle umgeben. Die Mikrokapseln müssen chemisch inert gegenüber der inneren und äußeren Phase, diffusionsdicht sowie bruchfest, elastisch und temperaturstabil sein. Ferner beinhaltet die härtbare Masse ein Schutzhüllensprengmittel und gegebenenfalls weitere Zusätze. Die Schutzhüllensprengmittel bestehen ganz oder teilweise aus Mikrohohlkörpern, die durch üblicherweise auf die Masse aufgebrauchte Kräfte nicht zerstört werden. Zur Härtung hingegen werden Kräfte aufgebracht, die durch den dabei entstehenden Mahl- und Reibeffekt der stabilen Mikrohohlkörper, die Schutzhüllen mindestens teilweise zerstören.



Alle diese Systeme haben den Nachteil, dass nach dem Zusammenmischen der Komponenten die für die Verarbeitung zur Verfügung stehende Zeit (Topfzeit) beschränkt ist, oder dass bei der Applikation Energie, beispielsweise in Form von Mahl- und Reibkräften eingebracht werden muss. Zwar lässt sich durch Reduzierung der Redoxkomponentenkonzentration die Topfzeit bedingt verlängern, dem sind jedoch Grenzen gesetzt, da mit sinkender Redoxkomponentenkonzentration die Aushärtung beeinträchtigt wird. Ein weiterer Nachteil der Formulierungen des Standes der Technik besteht darin, dass die maximalen Arbeitsplatzkonzentrationen (MAK) von leichtflüchtigen Monomeren, wie beispielsweise Methacrylsäuremethylester, überschritten werden können. Diesem anwendungstechnischen Nachteil kann man nur begrenzt durch die Verwendung von schwerer flüchtigen Monomeren begegnen, da die oben beschriebenen Perlpolymerisate durch die schwerer flüchtigen Monomere nicht mit ausreichender Geschwindigkeit angequollen werden. Ferner ist die Sauerstoffinhibierung der Polymerisation beim Einsatz der schwerer flüchtigen Monomeren stärker ausgeprägt als bei der Verwendung von Methacrylsäuremethylester.



DE 100 51 762 stellt Monomer-Polymersysteme auf Basis wässriger Dispersionen zur Verfügung, die neben guten mechanischen Eigenschaften den Vorteil bieten, keine oder nur sehr wenig Monomere zu emittieren und darüber hinaus einfach handhabbar zu sein und über eine hohe Lagerstabilität zu verfügen. Hierzu werden Mischungen von wässrigen Dispersionen verwendet, deren Teilchen mit einem ethylenisch ungesättigten Monomer angequollen worden sind, das jeweils eine der Redoxkomponenten enthielt. Diese angequollenen wässrigen Systeme sind praktisch unbegrenzt lagerstabil und härten erst nach Verdunsten des Wassers und der nachfolgenden Filmbildung aus. Der Nachteil dieser Systeme ist, dass die Aushärtung durch die erforderliche Verdunstung des Wassers, insbesondere bei dickeren Schichten,

lange dauert und größere Anteile Wasser bei einer Reihe von Anwendungen wie Reaktivklebern stören.

WO 99/15592 beschreibt Reaktiv-Plastisole, die nach thermischer Gellierung und Aushärtung zu Filmen mit guten mechanischen Eigenschaften führen. Diese Plastisole bestehen aus einem bekannten Basispolymerisat, vorzugsweise in Form eines sprühgetrockneten Emulsionspolymerisats, einem reaktiven Monomeranteil, bestehend aus mindestens einem monofunktionellen (Meth)acrylatmonomeren, einem Weichmacher sowie gegebenenfalls weiteren vernetzenden Monomeren, Füllstoffen, Pigmenten und Hilfsstoffen. Das Basispolymerisat kann einen Kern/Schale-Aufbau haben und von 0 – 20 % an polaren Comonomeren enthalten. Die Plastisole sind über Wochen lagerstabil und müssen zur Verfilmung auf hohe Temperaturen (z. B. 130 °C) erhitzt werden.


3. Aufgabe

Aufgabe der Erfindung war es, bei Raumtemperatur härtende Systeme zur Verfügung zu stellen, deren Topfzeit in weiten Grenzen einstellbar ist und die trotzdem zu einem definierten Zeitpunkt ohne Energiezufuhr schnell, z.B. innerhalb von 100 min, bevorzugt innerhalb von weniger als 50 min, vollständig aushärten. Ferner soll die Verwendung von wässrigen Polymerdispersionen vermieden werden, da die Aushärtung zu lange dauert und das Wasser bei einigen Anwendungen stört. Die Verwendung einer wässrigen Polymerisation ist dann statthaft, wenn der eingeschleuste Wassergehalt so gering ist, dass er die Anwendung nicht stört, z. B. dann wenn keine Filmbildung erforderlich ist. Ferner bestand die Aufgabe darin, auch in dünnen Schichten ohne Luftausschluss eine vollständige Aushärtung zu erreichen. Eine weitere, erfindungsgemäß zu lösende Aufgabe besteht darin, geruchliche Belästigungen zu minimieren und die Konzentration an Monomer in der Luft unter den für das jeweilige Monomer gültigen MAK-Werten zu halten.

4. Lösung

Die erfindungsgemäße Aufgabe wird gelöst durch ein System, bestehend aus folgenden Komponenten:

Komponente A




0,8 bis 70 Gew.-%, bezogen auf die Summe von Polymeren und Monomeren (Komponente A und Komponente B), eines durch wässrige Emulsionspolymerisation hergestellten Polymerisats oder Polymerisatgemischs, das 0,01 bis 30 Gew.-% einer Komponente, bezogen auf die Summe der Komponenten A und B eines Redoxinitiatorsystems, überwiegend in den Polymerteilchen oder an den Polymerteilchen absorbiert, enthält

Komponente B

30 bis 99 Gew.-%, bezogen auf die Summe von Polymeren und Monomeren (A und B), mindestens eines ethylenisch ungesättigten Monomeren

Komponente C



0,01 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Summe von Polymeren und Monomeren (A und B), mindestens einer Komponente eines Redoxinitiatorsystems, die den Partner der in den Teilchen von A absorbierten Initiator Komponente bildet und

Komponente D

0 bis 800 Gew.-%, bezogen auf die Summe von Polymeren und Monomeren (A und B), Füllstoffe, Pigmente und sonstige Hilfsstoffe.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung sind die Redoxkomponenten getrennt in zwei oder mehr Emulsionspolymerisaten (Komponente A und Komponente A', ggf. A'') enthalten, welche vor der Anwendung in einem ethylenisch ungesättigten Monomer oder einer Monomermischung suspendiert werden. Die Komponenten A und Komponenten A' und ggf. A'' können gleich oder verschieden aufgebaut sein, fallen aber immer unter die allgemeine Definition von A.

5. Beschreibung der Erfindung

Vor der Anwendung wird das vorzugsweise sprühgetrocknete Emulsionspolymerisat mit absorbierter Initiator Komponente in einem Monomer oder einer Monomermischung, die die zweite, und ggf. dritte Initiator Komponente des Redoxsystems enthält, zusammen mit den Komponenten D suspendiert. Das suspendierte Polymer wird angequollen, die absorbierte Initiator Komponente wird freigesetzt und somit die Polymerisationsreaktion gestartet. Aus den Versuchsergebnissen lässt sich ableiten, dass zumindest ein erheblicher Teil der Initiator Komponente in den Teilchen eingequollen vorliegt, da die Polymerisation erst nach Anquellung einsetzt.

Es ist wahrscheinlich nicht erforderlich, dass die gesamte Initiator Komponente im Teilchen absorbiert vorliegt. Wichtig ist, dass der Teil, der außerhalb des Teilchens verfügbar ist, so klein ist, dass er nicht in der Lage ist, eine schnelle Polymerisation auszulösen. Wichtig ist, dass der Hauptteil der Polymerisation erst abläuft, wenn die Teilchen angequollen sind.

Komponente A: Das Emulsionspolymerisat

Die Komponente A besteht aus folgenden Monomeren:

- a) 5 bis 100 Gew.-% an monofunktionellen (Meth)acrylatmonomeren mit einer Wasserlöslichkeit < 2 Gew.-% bei $20\text{ }^{\circ}\text{C}$,
- b) 0 bis 70 Gew.-% an mit dem (Meth)acrylatmonomeren copolymerisierbaren Monomeren,
- c) 0 bis 5 Gew.-% an einer mehrfach ungesättigten Verbindung und
- d) 0 bis 20 Gew.-% eines polaren Monomeren mit einer Wasserlöslichkeit > 2 Gew.-% bei 20°C

Das Emulsionspolymerisat ist im wesentlichen aus Methacrylat- und Acrylatmonomeren sowie Styrol und/oder Styrolderivaten aufgebaut.

Bevorzugt ist der Aufbau aus 90 % Methacrylat- und Acrylatmonomeren, besonders bevorzugt ist der Aufbau aus ausschließlich Methacrylat- und Acrylatmonomeren.

Komponente A a)

Beispiele für monofunktionelle Methacrylat- und Acrylatmonomere mit einer Wasserlöslichkeit < 2 Gew.-% bei $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ sind beispielsweise Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, Propyl(meth)acrylat, Isopropyl(meth)acrylat, Butyl(meth)acrylat, Isobutyl(meth)acrylat, Hexyl(meth)acrylat, Ethylhexyl(meth)acrylat, Cyclohexyl(meth)acrylat, Tetrahydrofurfuryl(meth)acrylat, Isobornyl(meth)acrylat, Benzyl(meth)acrylat, Phenyl(meth)acrylat, Phenylethyl(meth)acrylat, 3,3,5-Trimethylcyclohexyl(meth)acrylat. Methoden zur Bestimmung der Wasserlöslichkeit von organischen Verbindungen sind dem Fachmann bekannt.

Bevorzugt werden Methacrylatmonomere, insbesondere Methylmethacrylat, eingebaut, um eine hohe Glasstemperatur zu erreichen und Methacrylate mit einer C-Zahl > 4 in der Seitenkette und Acrylate, um die Glasstemperatur abzusenken. Vorteilhafterweise werden die Monomeren so kombiniert, dass eine Glasstemperatur über 60°C resultiert, bevorzugt über 80° C und insbesondere über 100° C. Die Glasstemperaturen werden gemessen nach EN ISO 11357.



Bei bekannter Glasstemperatur der Homopolymeren lassen sich die Glasstemperaturen der Copolymeren nach folgender Formel von Fox berechnen:

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_A}{T_{gA}} + \frac{w_B}{T_{gB}} + \frac{w_C}{T_{gC}} + \dots$$

Dabei bedeuten: T_g die Glasstemperatur des Copolymerisats (in K), T_{gA} , T_{gB} , T_{gC} usw. die Glasstemperaturen der Homopolymerisate der Monomere A, B, C usw. (in K). w_A , w_B , w_C usw. stellen die Massenanteile der Monomere A, B, C, usw. im Polymer dar.



Je höher die Glasstemperatur des Polymeren ist, desto größer ist der Anquellwiderstand und somit die Topfzeit gegenüber den vor der Anwendung zugesetzten Monomeren. Ebenso bewirkt ein steigendes Molekulargewicht eine Erhöhung des Anquellwiderstands.

Komponente A b)

Ferner können Vinylacetat, sowie Styrol und/oder Styrolerivate als Monomere eingesetzt werden.

Unter Styrolderivaten versteht man beispielsweise α -Methylstyrol, Chlorstyrol oder p-Methylstyrol.

Komponente A d)

Der Anquellwiderstand kann auch durch den Einbau polarer Monomere, wie Methacrylamid oder Methacrylsäure in das Emulsionspolymerisat gesteuert werden. Dieser steigt mit steigender Menge Methacrylamid bzw. Methacrylsäure an.

Beispiele für weitere polare Monomere sind z.B. Acrylsäure, Acrylamid, Acrylnitril, Methacrylnitril, Itakonsäure, Maleinsäure oder N-Methacryloyloxyethylethylenharnstoff. Auch N-Methylolacrylamid oder –methacrylamid sind denkbar, sofern ihr Anteil so beschränkt wird, dass keine ausgeprägte Vernetzung der Dispersionsteilchen bewirkt wird.

Der Anteil an N-Methylolacrylamid oder –methacrylamid sollte 5 Gew.%, bezogen auf Komponente A, möglichst nicht überschreiten. Bevorzugt ist ein Gehalt unter 2 Gew.-%, besonders bevorzugt 0 Gew.-%.

Eine ausgeprägte Vernetzung würde die Quellung der Teilchen in der Formulierung und damit eine Homogenisierung begrenzen. Der Anteil der polaren Monomeren hängt in erster Linie von der angestrebten Topfzeit der Formulierung ab, er wird aber auch von der Glas temperatur des Polymeren beeinflusst. Je niedriger die Glas temperatur liegt, desto höher ist der benötigte Anteil an polaren Monomeren, um einen bestimmten Anquellwiderstand zu erreichen. Weiterhin ist der Anteil an polaren Monomeren auf die Löse kraft der in der Formulierung eingesetzten Monomeren abzustimmen.

In der Regel liegt der Anteil an polaren Monomeren im Bereich von 0 und 20 %, bevorzugt von 1 bis 10 %, besonders bevorzugt von 2 bis 10 %, insbesondere von 3 bis 10 %, bezogen auf Komponente A.

Methacrylamid und Acrylamid sowie Methacrylsäure und Acrylsäure sind besonders wirksam und werden deshalb bevorzugt. Besonders bevorzugt ist eine Kombination aus Methacrylamid oder Acrylamid mit Methacrylsäure oder Acrylsäure in den Gewichtsverhältnissen von 3 zu 1 bis 1 zu 3.

Komponente A c)

Der Einbau höherer Anteile an mehrfach ungesättigten Monomeren (Vernetzer) beschränkt den erreichbaren Quellungsgrad in der Formulierung und kann auf nanoskaliger Ebene zu einem inhomogenen Polymerisat führen. Dies muss nicht in jedem Fall nachteilig sein, wird aber bevorzugt nicht angestrebt. Deshalb wird der Gehalt an mehrfach ungesättigten Monomeren auf 5 %, bezogen auf Komponente A, beschränkt, bevorzugt liegt er unter 2 %, insbesondere unter 0,5 %.

Besonders bevorzugt werden keine mehrfach ungesättigten Monomeren als Comonomere eingesetzt.

Beispiele für mehrfach ungesättigte Monomere sind

Ethylenglykoldi(meth)acrylat sowie Diethylenglykoldi(meth)acrylat, Triethylenglykoldi(meth)acrylat und deren höheren Homologe, 1,3- und 1,4-Butandiol-di(meth)acrylat, 1,6-Hexandiol-di(meth)acrylat, Trimethylolpropandiol(meth)acrylat, Triallylcyanurat oder Allyl(meth)acrylat.

Das Emulsionspolymerisat kann auch als Kern-Schale-Polymer aufgebaut sein. Eine Ausführungsform ist, dass die polaren Monomeren auf die Schale beschränkt werden, Kern und Schale aber ansonsten gleich aufgebaut sind. In einer anderen Ausführungsform können Kern und Schale sich in der Monomerzusammensetzung unterscheiden. In diesem Fall ist es vorteilhaft, wenn die Glasstemperatur der Schale oberhalb der des Kerns liegt. Zusätzlich

können auch in dieser Ausführungsform die polaren Monomeren auf die Schale beschränkt sein. Das Gewichtsverhältnis von Kern zu Schale liegt zwischen 1 : 99 und 99 : 1, d. h. es ist in der Regel unkritisch.

Im allgemeinen wird der Fachmann nur dann den komplexeren Kern-Schale-Aufbau wählen, wenn er damit vorteilhafte Eigenschaften bewirken kann. Meist wird er einen Kern mit niedriger Glasstemperatur wählen, z.B. um die ausgehärteten Filme flexibler zu machen. In solchen Fällen hat die Schale mit höherer Glasstemperatur die Aufgabe, den Anquellwiderstand zu gewährleisten. Hierzu sollte der Schalenanteil hoch genug sein, z.B. 20 %, bezogen auf Komponente A, oder höher. Andererseits lassen sich die Filmeigenschaften nur wenig beeinflussen, wenn der Kernanteil zu gering ist. Vorteilhafterweise wird der Fachmann den Kernanteil oberhalb von 30 %, besser von 50 % wählen.

Die Emulsionspolymerisation wird in einer dem Fachmann bekannten Art und Weise durchgeführt. Die Durchführung einer Emulsionspolymerisation ist beispielsweise in EP 0376096 B1 beschrieben.

Das Emulsionspolymerisat enthält eine Komponente eines Redoxinitiatorsystems, d.h. entweder ein Peroxyd oder die Beschleunigerkomponente.

Um eine Komponente des Redoxinitiatorsystems in die Dispersionsteilchen hineinzubringen, wird diese bei der Herstellung der Emulsion zugegeben, d.h. zusammen mit Wasser, Monomeren, Emulgatoren und gegebenenfalls weiteren Komponenten emulgiert. Die Komponente des Redoxinitiatorsystems wird so zusammen mit der Emulsion dem Reaktionsgefäß zugeführt. Eine weitere Möglichkeit, eine Komponente des Redoxinitiatorsystems in die Dispersionsteilchen hineinzubringen, besteht darin, diese gegebenenfalls in

einem Monomer oder einem inerten Lösungsmittel gelöst nachträglich der Dispersion zuzusetzen und in die Dispersionsteilchen einquellen zu lassen.

Eine weitere denkbare Variante besteht darin, Initiator- und Beschleunigerkomponente in unterschiedlichen sprühgetrockneten Emulsionspolymeren zu absorbieren und diese dann in einem Monomer oder Monomergemisch zu suspendieren. Die Polymerisation startet dann, wenn beide Polymerkügelchen angequollen sind und somit die Initiator- und Beschleunigerkomponenten freigesetzt werden. Dabei ist es in der Regel unkritisch, ob die Emulsionspolymerisate gleich oder unterschiedlich zusammengesetzt sind. Eine unterschiedliche Zusammensetzung könnte im Einzelfall den Nachteil haben, dass durch Unverträglichkeiten getrübbte Polymerisate erhalten werden, was für bestimmte Anwendungen unerwünscht sein könnte. Der Feststoff kann durch bekannte Verfahren aus der Dispersion gewonnen werden. Hierzu zählen Sprühtrocknung, Gefrierkoagulation mit Abnutschen und Trocknen sowie das Abpressen mittels Extruder. Bevorzugt wird das Polymerisat durch Sprühtrocknung gewonnen.

Das Molekulargewicht der Komponente A beträgt zwischen 10.000 g/mol und 5.000.000 g/mol, bevorzugt zwischen 50.000 g/mol und 1.000.000 g/mol und ganz besonders bevorzugt zwischen 100.000 g/mol und 500.000 g/mol. Das Molekulargewicht wird mittels Gelpermeationschromatographie bestimmt.

Der Anquellwiderstand kann auch durch die Wahl der Teilchengröße eingestellt werden.

Die Primärpartikelgröße der Komponente A beträgt zwischen 50 nm und 2 Micrometer, bevorzugt zwischen 100 nm und 600 nm und ganz besonders bevorzugt zwischen 150 nm und 400 nm.

Die Teilchengröße wird mit einem Coulter Sub-Micron Particle Analyzer Model N4 MD gemessen.

Komponente B: Die Monomeren

Die Topfzeit der Formulierung aus den Komponenten A, B, C und D kann durch die Anquellkraft der eingesetzten Monomeren in Komponente B beeinflusst werden. Während Methyl(meth)acrylat eine hohe Anquellkraft besitzt und damit zu niedrigeren Topfzeiten führt, erhöhen stärker hydrophobe Monomere, wie beispielsweise 1,4-Butandioldi(meth)acrylat und Monomere mit hohem Molekulargewicht, wie beispielsweise 2-[2-(2-Ethoxyethoxy)ethoxy]ethyl(meth)acrylat in der Regel die Topfzeit.

Als Monomere können grundsätzlich alle Methacrylat- und Acrylatmonomeren und Styrol sowie deren Mischungen eingesetzt werden. Untergeordnete Anteile an anderen Monomeren wie Vinylacetat, Malein- und Fumarsäure und deren Anhydride oder Ester sind möglich, solange die Copolymerisation nicht gestört wird, sind aber nicht bevorzugt. Kriterien für die Auswahl der Monomeren sind deren Lösekraft, Dampfdruck, toxikologische Eigenschaften und Geruch. Beispiele für (Meth)acrylate sind Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, Propyl(meth)acrylat, Isopropyl(meth)acrylat, Butyl(meth)acrylat, Isobutyl(meth)acrylat, Hexyl(meth)acrylat, Ethylhexyl(meth)acrylat, Cyclohexyl(meth)acrylat, Tetrahydrofurfuryl(meth)acrylat, Isobornyl(meth)acrylat, Benzyl(meth)acrylat, Phenyl(meth)acrylat, Phenylethyl(meth)acrylat, 3,3,5-Trimethylcyclohexyl(meth)acrylat, Ethylenglykoldi(meth)acrylat sowie Diethylenglykoldi(meth)acrylat, Triethylenglykoldi(meth)acrylat und deren höheren Homologe, 1,3- und 1,4-Butandioldi(meth)acrylat, 1,6-Hexandioldi(meth)acrylat, 1,12-Dodecandioldi(meth)acrylat, Glycerindi(meth)acrylat, Trimethylolpropantri(meth)acrylat, Trimethylolpropandi(meth)acrylat, und Allyl(meth)acrylat.

Bevorzugt sind (Meth)acrylate mit einem Molekulargewicht oberhalb 140 g/mol, besonders bevorzugt oberhalb 165 g/mol und insbesondere oberhalb 200 g/mol.

Methacrylate erhalten gegenüber Acrylaten aus toxikologischen Gründen den Vorzug. In untergeordneten Mengen, also bis zu 30%, vorzugsweise bis zu 10% und besonders bevorzugt bis zu 5% kann das Monomergemisch auch funktionelle Monomere wie Hydroxethyl(meth)acrylat, Hydroxypropyl(meth)acrylat, (Meth)acrylsäure, Maleinsäure-mono-2-methacryloyloxyethylester oder Bernsteinsäure-mono-2-methacryloyloxyethylester enthalten.

Neben hohen Topfzeiten aufgrund geringer Anquellgeschwindigkeit haben Monomere mit hohem Molekulargewicht noch den Vorteil geringer Emissionen.

Komponente C: Das Redoxsystem

Das Redoxsystem besteht beispielsweise aus einem Peroxyd und einer Beschleunigerkomponente.

Als Peroxyde kommen beispielweise Dibenzoylperoxid und Dilaurylperoxyd in Betracht.

Als Beschleunigerkomponente können Amine wie N,N-Dimethyl-p-toluidin, N,N-Bis-(2-hydroxyethyl)-p-toluidin oder N,N-Bis-(2-hydroxypropyl)-p-toluidin, eingesetzt werden. Entsprechend können auch m-Toluidin- sowie Xylidinderivate eingesetzt werden.

Als Redox-Startersysteme können neben den bereits erwähnten Peroxid/Amin-Systemen auch Systeme aus Hydroperoxiden und Vanadinaktivatoren eingesetzt werden.

Als Hydroperoxide können z.B. tert.-Butylhydroperoxid, Cumolhydroperoxid und Ketonperoxide verwendet werden. Als Ketonperoxide können beispielsweise Methylethylketonperoxid, Methylisobutylketonperoxid oder Cyclohexanperoxid einzeln oder in Mischung eingesetzt werden. Als Vanadinaktivatoren können saure Vanadinphosphate in Kombination mit Coaktivatoren wie Milchsäure, eingesetzt werden.

Diese Aufzählung der Redoxsysteme ist nicht einschränkend zu verstehen, es sind natürlich auch andere Redoxsysteme, z. B. andere Metallverbindungen usw. möglich.

Komponente D:

Die Formulierung kann neben den beschriebenen Komponenten übliche partikuläre Füllstoffe, wie beispielsweise Titandioxyd, Ruß oder Siliziumdioxyd, Glas, Glasperlen, Glaspulver, Quarzsand, Quarzmehl, Sand, Korund, Steingut, Klinker, Schwerspat, Magnesia, Calciumkarbonat, Marmormehl oder Aluminiumhydroxyd, mineralische oder organische Pigmente und Hilfsstoffe enthalten.

Hilfsstoffe können beispielsweise sein: Weichmacher, Verlaufshilfsmittel, Verdickungsmittel, Entschäumer, Haftmittel oder Netzmittel. Vorzugsweise ist kein Weichmacher enthalten.

Die partikulären Füllstoffe weisen üblicherweise einen Korndurchmesser von ca. 0,001 mm bis ca. 6 mm auf.

Auf ein Gewichtsteil Polymer werden üblicherweise 0 bis 8 Gewichtsteile Füllstoffe eingesetzt.

Das Mischungsverhältnis

Das Mischungsverhältnis der eingesetzten Komponenten muss stets so gewählt dass eine vollständige Polymerisation des gegebenen Systems erreicht wird.

Dazu muss insbesondere eine ausreichende Menge eines Redoxinitiatorsystems zur Verfügung stehen, wobei mindestens eine Komponente des Redoxinitiatorsystems über die eingesetzte Menge an Komponente A zur Verfügung gestellt wird. Das Mischungsverhältnis ist auch von der angestrebten Anwendung abhängig. Diese bestimmt die eingesetzte Menge der Komponenten A – D.

Der Polymeranteil (Komponente A) kann zwischen 0,8 und 70 Gew.-% betragen, und selbst wiederum 0,05 bis 30 Gew.-% einer Komponente eines Redoxinitiatorsystems enthalten. Der Anteil eines ethylenisch ungesättigten Monomeren (Komponente B) kann zwischen 30 und 99 Gew.-% betragen. Die Mischung enthält ferner 0,01 bis 5 Gew.-% mindestens einer Komponente eines Redoxsystems, die den Partner der in den Komponenten A absorbierten Initiator Komponenten darstellt. Es ist aber möglich, dass auch diese Komponente in Polymerteilchen absorbiert eingesetzt wird. Ferner kann die Mischung zwischen 0 und 800 Gew.-% an Füllstoffen, Pigmenten und sonstigen Hilfsstoffen enthalten.

Anwendungen

Das System eignet sich für Klebstoffe, Gießharze, Bodenbeschichtungen, Abdichtmassen, Reaktivdübel, Dentalmasse und ähnliche Anwendungen.

Beispiele

In einer Anwendung als Gießharz wird ein hoher Polymeranteil (Komponente A) bevorzugt. Dieser sollte im Bereich zwischen 40 und 70 Gew.-% liegen. Der Anteil der Redoxkomponente in Komponente A beträgt zwischen 0,01 und 5 Gew.-% bezogen auf Komponente A. Der Anteil eines ethylenisch ungesättigten Monomeren (Komponente B) liegt damit zwischen 58,8 und 30 Gew.-%. Der Anteil der Komponente C beträgt 0,01 bis 5 Gew.-%

Im Bereich hochvernetzter Systeme kann es sinnvoll sein, den Gehalt an Polymer (Komponente A) zu begrenzen und nur als Träger einer Redoxinitiator-Komponente einzusetzen. Der Anteil der Komponente A ist daher entsprechend gering und liegt vorzugsweise zwischen 1 und 10 Gew.-%. Der Anteil der in Komponente A absorbierten Redoxkomponente ist entsprechend hoch und kann bis zu 10 oder sogar bis zu 30 Gew.-% bezogen auf Komponente A betragen. Der Anteil des ethylenisch ungesättigten Monomeren (Komponente B) liegt daher zwischen 98,8 und 90 Gew.-%. Der Anteil der Komponente C beträgt 0,01 bis 5 Gew.-%.

Herstellung der Emulsionspolymerisate

Alle Emulsionspolymerisate wurden im Zulaufverfahren hergestellt.

Die Vorlage wurde im Reaktionsgefäß 5 min bei 80 °C gerührt. Anschließend wurde der restliche Zulauf 1 über einen Zeitraum von 3 h und Zulauf 2 über einen Zeitraum von 1 h zugegeben. Die Zuläufe 1 und 2 wurden vor Zugabe zur Reaktionsmischung emulgiert.

Die erhaltene Dispersion wurde anschließend sprühgetrocknet.

Die Ansätze sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1

	Vorlage	Zulauf 1	Zulauf 2	Charakterisierung
Polymer 2	1280 g Wasser, 0,384 g Marlon PS60, 0,192 g NaPS	1920 g Wasser, 9,6 g Marlon PS60, 2,4 g NaPS, 1920 g MMA	640 g Wasser, 3,2 g Marlon PS60, 2,4 g Trigonox A-W70, 627,2 g MMA, 12,8 g MAA	r_{hs} : 188 nm, r_{hs} Kern = 167 nm, mittlerer Teilchengröße, Gerät: Coulter Sub-Micron Particle Analyzer Model N4 MD 684 ppm tert. Butylhydroperoxid (nachträglich zugegeben) F. G.: 39,8 % r_{hs} : 160 nm, r_{hs} Kern = 138 nm
Polymer 3	1280 g Wasser, 0,384 g Marlon PS60, 0,192 g NaPS	1920 g Wasser, 9,6 g Marlon PS60, 2,4 g NaPS, 1920 g MMA	640 g Wasser, 3,2 g Marlon PS60, 2,4 g Trigonox A-W70, 608 g MMA, 32 g MAA	710 ppm tert. Butylhydroperoxid (nachträglich zugegeben) F. G.: 38,9 % r_{hs} : 208 nm, r_{hs} Kern = 181 nm
Polymer 4	1280 g Wasser, 0,384 g Marlon PS60, 0,192 g NaPS	1920 g Wasser, 9,6 g Marlon PS60, 2,4 g NaPS, 1920 g MMA	640 g Wasser, 3,2 g Marlon PS60, 2,4 g Trigonox A-W70, 588,8 g MMA, 51,2 g MAA	710 ppm tert. Butylhydroperoxid (nachträglich zugegeben) F. G.: 39,4 % r_{hs} : 156 nm, r_{hs} Kern = 127 nm
Polymer 5	1280 g Wasser, 0,384 g Marlon PS60, 0,192 g NaPS	1280 g Wasser, 6,4 g Marlon PS60, 2,4 g NaPS, 1280 g MMA	1280 g Wasser, 6,4 g Marlon PS60, 2,4 g Trigonox A-W70, 1280 g MMA	r_{hs} : 163 nm, r_{hs} Kern = 133 nm F.G.: 39,9 %
Polymer f	1280 g Wasser, 0,384 g Marlon PS60, 0,192 g NaPS	1280 g Wasser, 6,4 g Marlon PS60, 2,4 g NaPS, 1280 g MMA	1280 g Wasser, 6,4 g Marlon PS60, 2,4 g Trigonox A-W70, 1254,4 g MMA, 25,6 g MAS	r_{hs} : 158 nm, r_{hs} Kern = 129 nm
Polymer 6	1280 g Wasser, 0,384 g Marlon PS60, 0,192 g NaPS	1280 g Wasser, 6,4 g Marlon PS60, 2,4 g NaPS, 1280 g MMA	1280 g Wasser, 6,4 g Marlon PS60, 2,4 g Trigonox A-W70, 1216,0 g MMA, 64,0 g MAS	

Tabelle 1

Polymer 7	1260 g Wasser, 0,384 g Marlon PS60, 0,192 g NaPS	1280 g Wasser, 6,4 g Marlon PS60, 2,4 g NaPS, 1280 g MMA	1280 g Wasser, 6,4 g Marlon PS60, 2,4 g Trigonox A-W70, 1152,0 g MMA, 128,0 g MAS	r_{NS} : 180 nm, r_{NS} Kern = 144 nm F. G.: 40,1 %
Polymer 8	1280 g Wasser, 0,384 g Marlon PS60, 0,192 g NaPS	1280 g Wasser, 6,4 g Marlon PS60, 2,4 g NaPS, 1280 g MMA	1280 g Wasser, 6,4 g Marlon PS60, 2,4 g Trigonox A-W70, 1254,4 g MMA, 25,6 g MAA	r_{NS} : 195 nm, r_{NS} Kern = 145 nm F. G.: 40,5 %
Polymer 9	1280 g Wasser, 0,384 g Marlon PS60, 0,192 g NaPS	1280 g Wasser, 6,4 g Marlon PS60, 2,4 g NaPS, 1280 g MMA	1280 g Wasser, 6,4 g Marlon PS60, 2,4 g Trigonox A-W70, 1216,0 g MMA, 64,0 g MAA	r_{NS} : 160 nm, r_{NS} Kern = 124 nm F. G.: 39,6 %
Polymer 10	1280 g Wasser, 0,384 g Marlon PS60, 0,192 g NaPS	1280 g Wasser, 6,4 g Marlon PS60, 2,4 g NaPS, 1280 g MMA	1280 g Wasser, 6,4 g Marlon PS60, 2,4 g Trigonox A-W70, 1177,6 g MMA, 102,4 g MAA	r_{NS} : 151 nm, r_{NS} Kern = 116 nm F. G.: 40,0 %
Polymer 11	1280 g Wasser, 0,384 g Marlon PS60, 0,192 g NaPS	1280 g Wasser, 6,4 g Marlon PS60, 2,4 g NaPS, 1280 g MMA	1280 g Wasser, 6,4 g Marlon PS60, 2,4 g Trigonox A-W70, 1152,0 g MMA, 64,0 g MAA, 64,0 g MAS	r_{NS} : 184 nm, r_{NS} Kern = 145 nm F. G.: 40,4 %
Polymer 12	1280,0 G Wasser 0,384 g Marlon PS 60 0,192 g NaPS	1280 g Wasser 6,4 g Marlon PS 60 2,4 g NaPS 1280 g MMA	1280 g Wasser 6,4 g Marlon PS 60 2,4 g Trigonox A-W70 1216 g MMA 64 g MAA	r_{NS} : 183 nm F. G.: 39,3 %

Tabelle 1

Polymer 13	1280,0 G Wasser. 0,384 g Marlon PS 60 0,192 g NaPS	1280 g Wasser 6,4 g Marlon PS 60 2,4 g NaPS 1280 g MMA	1280 g Wasser 6,4 g Marlon PS 60 36,5 g Trigonox A-W70 1216 g MMA 64 g MAA	n_{D}^{20} : 187 nm, F. G.: 39,7 %
Polymer 14	1240,0 G Wasser 0,384 g Marlon PS 60 0,269 g 4,4'-Azobis(4-cyanovaleiansäure) 0,143 g NaHCO ₃	1280 g Wasser 6,4 g Marlon PS 60 3,19 g 4,4'-Azobis(4-cyanovaleiansäure) 1,7 g NaHCO ₃ 1280 g MMA	1280 g Wasser 6,4 g Marlon PS 60 36,6 g Trigonox A-W70 1216 g MMA 64 g MAA	n_{D}^{20} : 187 nm, F. G.: 39,5%
Polymer 15	1280,0 G Wasser 0,384 g Marlon PS 60 0,192 g NaPS	2560 g Wasser 12,78 g Marlon PS60 2,4 g NaPS 2496 g MMA 64 g MAA	2,4 g Trigonox A-W70	n_{D}^{20} : 135 nm, F. G.: 39,8%
Polymer 16	1280,0 G Wasser 0,384 g Marlon PS 60 0,192 g NaPS	2560 g Wasser 12,78 g Marlon PS60 2,4 g NaPS 2355,2 g MMA 204,8 g MAA	2,4 g Trigonox A-W70	n_{D}^{20} : 165 nm, F. G.: 39,6 %
Polymer 17	1280,0 G Wasser 0,384 g Marlon PS 60 0,192 g NaPS	1280 g Wasser 6,4 g Marlon PS 60 2,4 g NaPS 1280 g MMA	1280 g Wasser 6,4 g Marlon PS 60 1216 g MMA 64 g MAA 25,6 g N,N-Dimethyl-p-toluidin	n_{D}^{20} : 186 nm, F. G.: 39,5%

Tabelle 1

r_{ns} : Teilchenradius des Gesamteilchens in nm

Abkürzungen:

Marlon PS 60:

NaPS:

Trigonox A-W70:

MMA:

MAS:

MAA:

Emulgator, Hersteller: Sasol

Natriumpersulfat


verkapselter Initiator, Hersteller: Akzo Nobel

Methacrylsäuremethylester

Methacrylsäure

Methacrylamid

Herstellung einer Monomer-Polymer-Mischung und Bestimmung der Topfzeit/Anquellzeit



20 g (= 40 Gew.-%) des jeweiligen Polymeren (Komponente A) werden in einem Becher (0,2 l) vorgelegt. 30 g (= 60 Gew.-%) eines ethylenisch ungesättigten Monomeren bzw. einer Monomermischung (Komponente B) zugegeben und mit einem Holzspatel solange gerührt bis die Mischung als nicht mehr verarbeitbar angesehen wird. Diese Zeit wird als Anquell- bzw. Topfzeit angegeben.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 aufgeführt. Die Versuche ohne Aushärtung zeigen, wie durch Einbau von polaren Monomeren der Anquellwiderstand erhöht werden kann.




Tabelle 2 //Anquellzeiten/Polymerisationsze

Polymer	Zusammensetzung	ETMA: 2-(2-Ethoxyethoxy)- ethoxyethylmethacrylat THFMA: Tetrahydrofuryl- methacrylat, 1,4-BDDMA: 1,4-Butandiol- dimethacrylat	Monomer Kompo- nente B	Anquell- zeit [min]	Poly- zeit [min]	dt [min] zwischen An- quell- zeit und Poly- zeit	PT [°C] '	Poly- merisations- methode
1	100 % MMA							
	Kern 75 %	Schale 25 %	ETMA	17				
			THFMA	8				
2	100 % MMA	98 % MMA - 2 % MAA + 0,0625 % Trigonox A-W70 + 710 ppm tert. Butylhydroperoxid	ETMA	21				
			THFMA	11				
3	100 % MMA	95 % MMA- 5 % MAA + 0,0625 % Trigonox A-W70 + 710 ppm tert. Butylhydroperoxid	ETMA	80				
			THFMA	40				
4	100 % MMA	92 % MMA - 8 % MAA + 0,0625 % Trigonox A-W70 + 684 ppm tert. Butylhydroperoxid	ETMA	207				
			THFMA	107				
5	Kern 50 % 100 % MMA	Schale 50 % 100 % MMA + 0,0625 % Trigonox A-W70	1,4-BDDMA	30				
			ETMA	12				
6	100 % MMA	98 % MMA - 2 % MAS + 0,0625 % Trigonox A-W70	1,4-BDDMA	95				
			ETMA	16				
7	100 % MMA	95 % MMA - 5 % MAS + 0,0625 % Trigonox A-W70	1,4-BDDMA	> 240 < 960				
			ETMA	24				
8	100 % MMA	90 % MMA - 10 % MAS + 0,0625 % Trigonox A-W70	1,4-BDDMA	> 1200				
			ETMA	29				

9	100 % MMA	98 % MMA – 2 % MAA + 0,0625 % Trigonox A-W70	ETMA	29					
			THFMA	9					
	100 % MMA	95 % MMA – 5 % MAA + 0,0625 % Trigonox A-W70	ETMA	84					
	100 % MMA	92 % MMA – 8 % MAA + 0,0625 % Trigonox A-W70	THFMA	36					
			ETMA	160					
	100 % MMA		THFMA	80					
	100 % MMA	90 % MMA – 5 % MAA – 5 % MAS + 0,0625 % Trigonox A-W70	ETMA	200					
			THFMA	100					
	Polymerisationen Peroxid verkapstelt								
	Kern 50 %	Schale 50%							
	100 % MMMA	95 % MMA – 5 % MAA + 0,0625 % Trigonox AW70	ETMA	92	170	78	41	B	
13			THFMA	49	79	30	87	B	
	100 % MMA	95 % MMA – 5 % MAA + 1,42 % Trigonox AW70	ETMA	56	75	18	55	B	
14			THFMA	51	38	-13	85	B	
	100 % MMA	95 % MMA – 5 % MAA + 1,4 % Trigonox AW70	THFMA	62	138	76	79	B	
15								B	
	Kern 100 %		ETMA	28	147	118	42	B	
16	97,5 % MMA- 2,5 % MAA + 0,0625 % Trigonox A-W70								
			THFMA	14	53	39	86	B	
	92 % MMA – 8 % MAA + 0,0625 % Trigonox A- W70		ETMA	178	295	117	29	B	
17			THFMA	162	208	46	34	B	

Tabelle 2 - /Anquellzeiten/Polymerisations

Polymerisationen Amin verkapstelt									
18	Kern 50 % 100 % MMA	Schale 50 % 95 % MMA - 5 % MAA + 1 % N,N-Dimethyl-p-toluidin	ETMA	74	77	3	52	A	
			ETMA + 2 % MAS	n. b.	66		63	A	
			ETMA/THFM A 80/20	n. b.	67		62	A	
			THFMA	38	47	9	80	A	
			THFMA + 2 % MAS	38	41	3	85	A	

*) Peak maximum der Polymerisationstemperatur

Bestimmung der Polymerisationszeiten:

Die Polymerisationszeit ist definiert als die Zeit, die ein Ansatz vom Polymerisationsstart (Zugabe der Initiatoren), bis zum Erreichen der Polymerisationspitzentemperatur benötigt. Als Ergebnis wird die benötigte Zeit und die Spitzentemperatur angegeben. Die Messung erfolgt mittels Kontaktthermometer unter Aufzeichnung des Temperaturverlaufs.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Alle Polymerisationen wurden im gleichen Mischungsverhältnis, wie schon bei der Bestimmung der Topfzeit beschrieben durchgeführt.

dabei bedeutet:

Polymerisationsverfahren A: 1,4 Gew.-% technisches Benzoylperoxid BP-50-FT (BP-50-FT ist ein weißes fließfähiges Pulver, Gehalt 50 Masse-%

Dibenzoylperoxid, mit einem Phthalsäureester phlegmatisiert) bezogen auf Monomer, d.h. Komponente B (0,42 g auf 30 g Monomer) werden mit 20 g Polymerpulver (Komponente A) vermischt. Die zweite Redoxkomponente, das entsprechende Amin, wird absorbiert in Komponente A, durch Zugabe der Komponente A geliefert.

Polymerisationsverfahren B: 0,3 Gew.-% VN-2 (Vanadiumverbindung, 0,2 % V, Lösung in Monobutylphosphat) + 0,5 Gew.-% Milchsäure werden in der Monomerphase, d.h. Komponente B gelöst (90 mg VN₂ + 150 mg Milchsäure auf 30 g Monomer). Die fehlende Redoxkomponente, das Hydroperoxid, wird durch Zugabe der Komponente A, in welcher es absorbiert vorliegt, geliefert.

Patentansprüche

- 1. Durch ein Redoxinitiatorsystem härtendes Zweikomponenten-System mit steuerbarer Topfzeit, aufgebaut aus folgenden Komponenten:**

Komponente A

0,8 bis 70 Gew.-%, bezogen auf die Summe von Polymeren und Monomeren (Komponente A und Komponente B), eines durch wässrige Emulsionspolymerisation hergestellten Polymerisats oder Polymerisatgemischs, das 0,01 bis 30 Gew.-% einer Komponente eines Redoxinitiatorsystems überwiegend in den Polymerteilchen oder an den Polymerteilchen absorbiert enthält,

Komponente B

30 bis 99 Gew.-%, bezogen auf die Summe von Polymeren und Monomeren (A und B), mindestens eines ethylenisch ungesättigten Monomeren,

Komponente C

0,01 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Summe von Polymeren und Monomeren (A und B) mindestens einer Komponente eines Redoxinitiatorsystems, die den Partner der in den Teilchen von A absorbierten Initiator Komponente bildet und

Komponente D

0 bis 800 Gew.-%, bezogen auf die Summe von Polymeren und Monomeren (A und B), Füllstoffe, Pigmente und sonstige Hilfsstoffe

2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, aufgebaut aus folgenden Komponenten:

Komponente A

3 bis 60 Gew.-%, bezogen auf die Summe von Polymeren und Monomeren (Komponente A und Komponente B), eines durch wässrige Emulsionspolymerisation hergestellten Polymerisats oder Polymerisatgemischs, das 0,01 bis 30 Gew.-% einer Komponente eines Redoxinitiatorsystems überwiegend in den Polymerteilchen oder an den Polymerteilchen absorbiert enthält,

Komponente B

40 bis 97 Gew.-%, bezogen auf die Summe von Polymeren und Monomeren (Komponente A und B), mindestens eines ethylenisch ungesättigten Monomeren),

Komponente C

0,01 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Summe von Polymeren und Monomeren (A und B) mindestens einer Komponente eines Redoxinitiatorsystems, die den Partner der in den Teilchen von A absorbierten Initiator Komponente bildet und

Komponente D

0 bis 800 Gew.-%, bezogen auf die Summe von Polymeren und Monomeren (A und B), Füllstoffe, Pigmente und sonstige Hilfsstoffe

3. Zusammensetzung nach Anspruch 1, aufgebaut aus folgenden Komponenten:

Komponente A

5 bis 60 Gew.-%, bezogen auf die Summe von Polymeren und Monomeren (Komponente A und Komponente B), eines durch wässrige Emulsionspolymerisation hergestellten Polymerisats oder Polymerisatgemischs, das 0,01 bis 30 Gew.-% einer Komponente eines Redoxinitiatorsystems überwiegend in den Polymerteilchen oder an den Polymerteilchen absorbiert enthält,

Komponente B

40 bis 95 Gew.-%, bezogen auf die Summe von Polymeren und Monomeren (A und B), mindestens eines ethylenisch ungesättigten Monomeren,

Komponente C

0,01 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Summe von Polymeren und Monomeren (A und B) mindestens einer Komponente eines Redoxinitiatorsystems, die den Partner der in den Teilchen von A absorbierten Initiator Komponente bildet und

Komponente D

0 bis 800 Gew.-%, bezogen auf die Summe von Polymeren und Monomeren (A und B), Füllstoffe, Pigmente und sonstige Hilfsstoffe

4. Zusammensetzung nach Anspruch 1, aufgebaut aus folgenden Komponenten:

Komponente A

10 bis 50 Gew.-%, bezogen auf die Summe von Polymeren und Monomeren (Komponente A und Komponente B), eines durch wässrige Emulsionspolymerisation hergestellten Polymerisats oder Polymerisatgemischs, das 0,01 bis 30 Gew.-% einer Komponente eines Redoxinitiatorsystems überwiegend in den Polymerteilchen oder an den Polymerteilchen absorbiert enthält,

Komponente B

50 bis 90 Gew.-%, bezogen auf die Summe von Polymeren und Monomeren (A und B), mindestens eines ethylenisch ungesättigten Monomeren,

Komponente C

0,01 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Summe von Polymeren und Monomeren (A und B) mindestens einer Komponente eines Redoxinitiatorsystems, die den Partner der in den Teilchen von A absorbierten Initiator Komponente (Komponente C) bildet und

Komponente D

0 bis 800 Gew.-%, bezogen auf die Summe von Polymeren und Monomeren (A und B), Füllstoffe, Pigmente und sonstige Hilfsstoffe

5. Zusammensetzung nach Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet,

dass als Komponente A ein Polymerisat aus

- a) 5 – 100 Gew.-%, bezogen auf die Komponente A, eines monofunktionellen (Meth)acrylatmonomeren mit einer Wasserlöslichkeit < 2 Gew.-% bei 20° C
- b) 0 – 70 Gew.-%, bezogen auf die Komponente A, eines mit dem (Meth)acrylatmonomeren copolymerisierbaren Monomeren
- c) 0 – 5 Gew.-%, bezogen auf die Komponente A, einer mehrfach ungesättigten Verbindung und
- d) 0 – 20 Gew.-%, bezogen auf die Komponente A, eines polaren Monomeren mit einer Wasserlöslichkeit > 2 Gew.-% bei 20° C,

und dass die Komponente B aus 2-(2-(2-Ethoxyethoxy)ethoxy)ethylmethacrylat, Tetrahydrofururymethacrylat oder 1,4-Butandiol dimethacrylat und dass die Komponente C als Peroxid Dibenzoylperoxid oder Dilaurylperoxid und als Beschleunigerkomponente N,N-Dimethyl-p-toluidin oder N,N-bis-(2-hydroxyethyl)-p-toluidin aufweist.

6. Verwendung einer Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 – 5 als Klebstoff.

7. Verwendung einer Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 - 5 als Giessharz.
8. Verwendung einer Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 - 5 als Bodenbeschichtung.
9. Verwendung einer Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 – 5 als Masse für Reaktivdübel.
10. Verwendung einer Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 – 5 als Dentalmasse.
11. Verwendung einer Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 – 5 als Abdichtmasse

Zusammenfassung:

Die Erfindung beschreibt ein durch ein Redoxinitiatorsystem härtendes Zweikomponenten-System mit steuerbarer Topfzeit, bestehend aus einem Emulsionspolymerisat oder mehreren Emulsionspolymerisaten und einem ethylenisch ungesättigten Monomer oder einer Monomermischung aus ethylenisch ungesättigten Monomeren, wobei sowohl das Emulsionspolymerisat als auch das Monomer oder die Monomermischung eine der Komponenten eines Redoxinitiatorsystems enthalten können.

Die Steuerung der Topfzeit erreicht man durch Absorption des Redoxinitiatorsystems am Polymeren (A und B).

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.